



HIDROQUÍMICA DE LOS RÍOS DE LA COSTA RIOJANA Y SU RELACIÓN CON LAS UNIDADES LITOLÓGICAS, SIERRA DE VELASCO, ARGENTINA

HYDROCHEMISTRY OF THE COSTA RIOJANA RIVERS AND ITS RELATIONSHIP WITH THE LITHOLOGY, SIERRA DE VELASCO, ARGENTINA

Uran, Gimena M.¹; Pasquini, Andrea I.²; Larrovere, Mariano A.^{1,3}; Bia, Gonzalo L.²

¹CRILAR-CONICET; ²CICTERRA-CONICET-UNC; ³CENIIT-UNLaR

gimeuran@gmail.com

Resumen

En este trabajo se analiza la hidroquímica de los ríos de la Costa Riojana (sector noroccidental de la Sierra de Velasco) con el fin de identificar las fuentes de solutos, así como los factores que condicionan la concentración y distribución de fluoruro disuelto. Sobre muestras de agua obtenidas en marzo-abril de 2018 se determinaron parámetros físico-químicos, iones mayoritarios y elementos traza; asimismo se midió el contenido de flúor en muestras de roca. Las aguas son diluidas, ligeramente alcalinas y se clasifican como bicarbonatadas-cálcicas. De sur a norte del área estudiada se registraron concentraciones crecientes de fluoruro disuelto (desde <1mg/L hasta ~3,65 mg/L respectivamente), coincidentes con mayores contenidos de F determinados en las rocas (desde 0,01% al sur hasta 0,12% al norte). Los resultados preliminares indicarían que existe un marcado control litológico en la concentración de fluoruro en las aguas que drenan por los cursos de la Costa Riojana.

Palabras clave: Hidroquímica, Flúor, Interacción agua-roca, Sierra de Velasco.

Introducción

En la provincia de La Rioja, diez localidades forman parte del departamento Castro Barros (Costa Riojana), ubicadas sobre el faldeo oriental del sector noroccidental de la Sierra de Velasco. De norte a sur son: San Pedro, Santa Vera Cruz, Anjullón, Los Molinos, Anillaco, Aminga, Chuquis, Pinchas, Agua Blanca y Las Peñas (Fig. 1). El suministro de agua potable en estas localidades es a partir de ríos que bajan desde la Sierra de Velasco. Desde Anillaco hacia el norte se registran numerosos casos de fluorosis dental en los habitantes, mientras que hacia el sur esta problemática tiende a desaparecer. En coincidencia, a la latitud de Anillaco y hacia el norte, afloran rocas graníticas de edad carbonífera, denominadas como "Plutón La Costa" (PLC, Alasino et al. 2006; 2010), donde se reconoce la presencia de minerales accesorios ricos en F (turmalina, fluorapatita, micas). Hacia el sur y oeste de esta zona, se presentan rocas graníticas deformadas y sin deformar de edad ordovícica denominadas "Ortogneis Antinaco", cuya mineralogía es similar al del PLC, con excepción de la diferencia en el contenido y composición de las fases minerales accesorias (Grosse et al., 2009; 2011; Larrovere et al. 2016). La existencia de fluorosis dental en los pobladores de esta región sugiere concentraciones de F superiores al valor límite recomendado para el agua potable por el Código Alimentario Argentino (CAA, 2012), el cuál determina concentraciones de fluoruro máximas de 0,7 a 1,0 mg/L para regiones con climas cálidos (como es el caso de la provincia de La Rioja). Cuando las concentraciones de F⁻ superan estos límites, la ingesta durante períodos prolongados puede producir enfermedades tales como fluorosis dental y fluorosis ósea (WHO, 2011; Hidalgo Gato-Fuentes et al., 2007). El objetivo de este trabajo es analizar la hidroquímica de los ríos que drenan la Costa Riojana a fin de determinar el origen de los solutos, con especial interés en el estudio de los factores que controlan la concentración y distribución de fluoruro disuelto.

Materiales y métodos

En campaña se obtuvieron datos para confeccionar un mapa geológico base de la zona de estudio y se tomaron muestras de las distintas litologías reconocidas para la realización de posteriores análisis petrológicos y geoquímicos. Además, se extrajeron muestras de agua de ríos y arroyos sobre las que se realizaron determinaciones de rutina in situ por métodos estándares (pH, temperatura del agua, conductividad eléctrica -CE-, alcalinidad). Las muestras fueron filtradas con filtros de membrana de acetato de celulosa (tamaño de poro 0,22 µm), la alícuota para la determinación de cationes fue

acidificada con HNO_3 ultra puro hasta alcanzar un $\text{pH} < 2$. Fueron almacenadas a 4°C en botellas previamente lavadas. Posteriormente, se determinaron aniones mayoritarios mediante cromatografía de iones, y cationes mayoritarios y elementos traza mediante el método ICP/MS. Adicionalmente, se midió el ion fluoruro mediante un electrodo selectivo marca Orion. En cuanto a las muestras de roca, se realizaron cortes delgados para reconocimiento de mineralogía y texturas, y en 6 de ellas se realizó chancado (tamaño de triturado de 1-2 mm), cuarteo y molienda fina (Molienda en Herzog - Pulverisette 9); finalmente, fueron enviadas para determinación del contenido de flúor en roca mediante el método FUS-ISE.

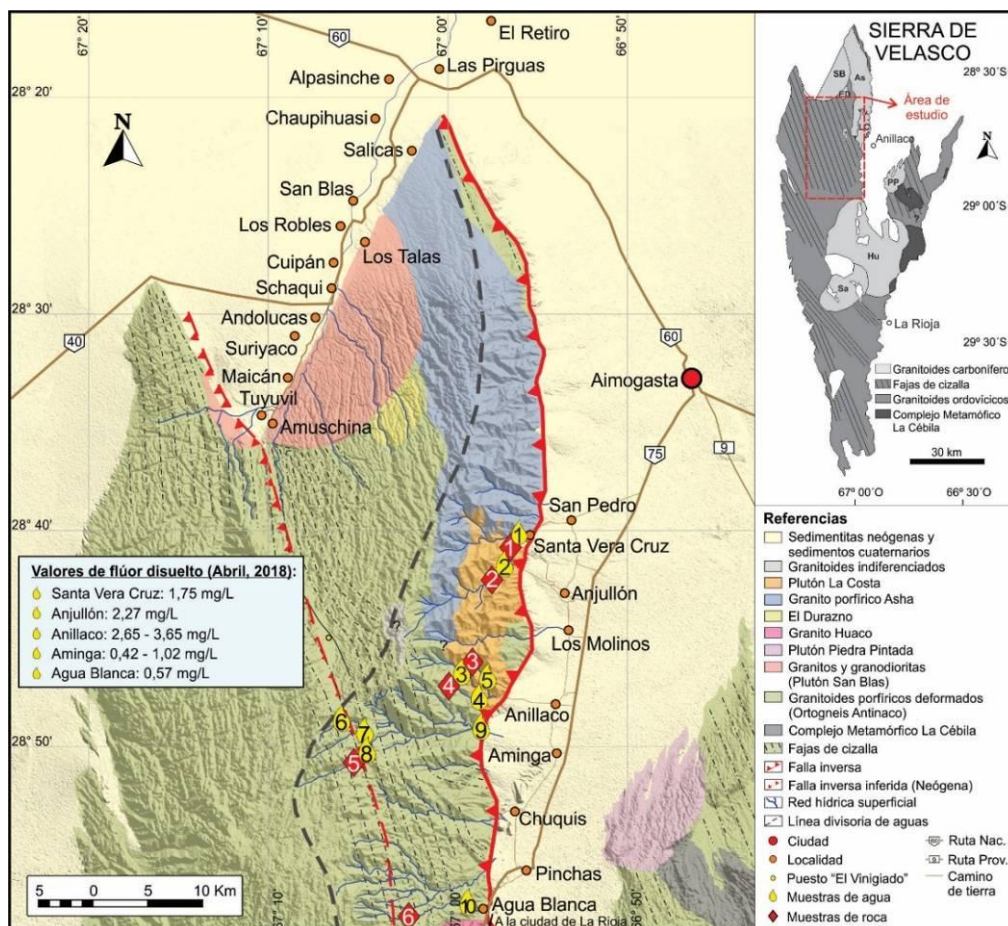


Figura 1. Mapa litológico del sector norte de la Sierra de Velasco (modificado a partir de Larrovere et al., 2016). Se muestra la ubicación de las muestras de agua (símbolos amarillos) y roca (rombos rojos).

Resultados

Las aguas de los ríos y arroyos de la Costa Riojana son diluidas y ligeramente alcalinas, con una concentración máxima registrada de STD de 116,2 mg/L (Tabla 1). Las concentraciones de iones mayoritarios se presentan en la tabla 2. En relación con su composición catiónica, los iones presentan un orden de abundancia, en términos de meq/L, caracterizado por $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$; mientras que su composición aniónica está representada por $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$; lo que permite clasificarlas como bicarbonatadas-cálcicas (Fig. 2a, diagrama de Piper, 1944). En el diagrama de Gibbs (1970, Fig. 2b), las aguas analizadas quedan representadas en la parte central del "boomerang", esto es, en el campo dominado por la meteorización de silicatos. El Ca^{2+} y Na^+ pueden explicarse por la disolución incongruente de plagioclasa; mientras que el Mg^{2+} y K^+ serían liberados durante la meteorización de biotita, y feldespato potásico (en el caso del K^+). Estos minerales han sido reconocidos en las rocas aflorantes en toda la región. La tabla 2 incluye también las concentraciones de fluoruro disuelto en las aguas analizadas. En las muestras de agua tomadas en las localidades de Santa Vera Cruz, Anjullón y Anillaco (Tabla 2, N° 1 al 5), las concentraciones de fluoruro disuelto están por encima de 1 mg/L, estos valores superan los límites establecidos en el CAA para consumo de agua potable en regiones de clima cálido, como es el caso de la provincia de La Rioja. Por el contrario,

hacia el sur, en Aminga y Agua Blanca (tabla 2, N° 6 a 10) los valores son similares o inferiores al máximo permitido.

Tabla 1. Muestras tomadas durante marzo-abril 2018, ordenadas por localidades de norte a sur.

N°	Nombre	Fecha muestreo	Localidad	pH	TDS (mg/L)	CE (µs/cm)
1	R-SAN-5-1	18/4/2018	Santa Vera Cruz	7,90	90,8	181,6
2	R-ANJ-2-3	28/3/2018	Anjullón	7,59	45,9	92,6
3	R-ANI-3-1	29/3/2018	Anillaco	7,50	50,6	101,4
4	R-ANI-3-3	29/3/2018	Anillaco	7,72	61,8	123,5
5	R-ANI-3-4	29/3/2018	Anillaco	7,90	116,2	231
6	R-AMI-1-1	23/3/2018	Aminga	7,55	114,9	220
7	R-AMI-1-2	24/3/2018	Aminga	7,54	99,0	197,5
8	R-AMI-1-3	24/3/2018	Aminga	7,86	99,5	198,8
9	R-AMI-1-4	9/4/2018	Aminga	7,64	88,1	176,2
10	R-BLA-4-1	10/4/2018	Agua Blanca	7,70	75,1	114,6

En cuanto a los valores de F contenidos en roca, se observan los mayores porcentajes para muestras obtenidas en Santa Vera Cruz, Anjullón y Anillaco (Tabla 3, N° 1 a 4), mientras que en Aminga y Agua Blanca los valores son inferiores (Tabla 3, N° 5 y 6). En concordancia, en las rocas que afloran en el sector más septentrional se han reconocido fases minerales accesorias portadoras de flúor como turmalina, apatita y micas.

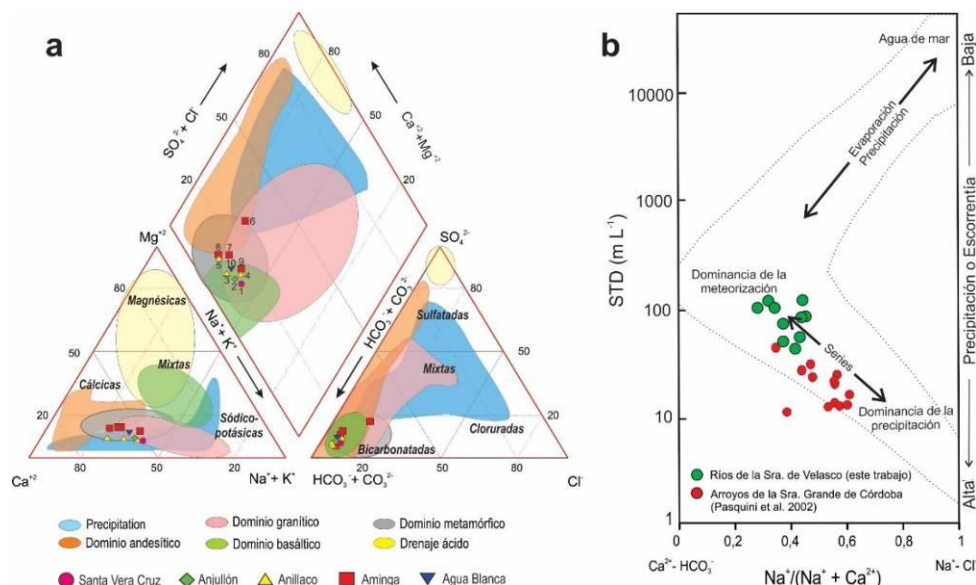


Figura 2. a) Clasificación química de las aguas de la Costa Riojana según el diagrama de Piper (1944). Se incluyen los campos determinados por Depetris et al. (2014) para aguas de diferentes orígenes. b) Diagrama de Gibbs (1970) para las aguas estudiadas; arroyos de las Sierras Pampeanas de Córdoba se incluyen como comparación.

Tabla 2. Valores de iones mayoritarios y concentraciones de flúor disuelto en mg/L. Los valores indicados en rojo están por encima de los límites permitidos por el CAA para consumo de agua potable.

N°	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	F ⁻
1	17,50	3,48	1,87	21,4	4,51	46,36	6,57	1,75
2	9,42	1,21	1,26	12,8	1,86	64,66	4,36	2,27
3	8,17	1,11	1,18	13,7	1,32	120,78	3,64	2,65
4	11,40	1,25	1,28	14,6	2,24	67,10	4,19	2,87
5	24,10	1,46	2,37	30,5	3,03	107,36	5,45	3,65
6	16,60	3,18	5,02	34,3	4,25	100,04	7,77	0,49
7	12,90	2,81	3,75	24	3,04	84,18	11,16	0,42
8	18,30	4,14	6,14	45	5,38	164,70	8,88	0,54
9	14,50	2,17	2,78	18,6	2,99	97,60	11,60	1,02
10	11,20	2,90	2,40	18,5	2,28	95,16	8,14	0,57

Tabla 3. Valores de flúor en roca, método FUS-ISE (límite de detección 0,01).

N°	Muestra	Localidad	Valores de F en roca (%)
1	GU-SAN-23	Santa Vera Cruz	0,05
2	GU-ANJ-19	Anjullón	0,07
3	GU-ANI-20	Anillaco	0,05
4	GU-ANI-21	Anillaco	0,12
5	GU-AMI-17	Aminga	0,01
6	GU-BLA-22	Agua Blanca	< 0,01

Conclusiones

Las aguas de los ríos y arroyos que drenan la Costa Riojana (Sierra de Velasco) son diluidas, ligeramente alcalinas y de composición bicarbonatada-cálcica, no registrándose diferencias significativas en toda la región estudiada. La señal química disuelta deriva principalmente de la meteorización de las rocas de la región. Por el contrario, en relación con las concentraciones de fluoruro disuelto, los cursos de agua que drenan la región norte del área estudiada registran concentraciones más elevadas que aquellos ubicados hacia el sur. En las rocas que afloran en el sector más septentrional, esto es, en Santa Vera Cruz, Anjullón y Anillaco, se han reconocido fases minerales accesorias portadoras de flúor y se han determinado contenidos de flúor superiores a aquellos determinados en las litologías presentes hacia el sur. Así, los datos obtenidos hasta el momento indicarían que las mayores concentraciones de fluoruro de los ríos de Santa Vera Cruz, Anjullón y Anillaco, podría deberse a la meteorización de los minerales accesorios portadores de flúor. Futuros estudios estarán orientados a la realización de análisis químicos en los minerales de interés, así como modelados hidroquímicos, que permitirían cuantificar el aporte de flúor de las fases minerales involucradas.

Bibliografía

- Alasino, P.H., Dahlquist, J.A., Galindo, C., Casquet, C.,** 2006. Plutón La Costa, una expresión de magmatismo tipo-S en el sector noreste de la sierra de Velasco, Sierras Pampeanas, Argentina. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 61, 161-170.
- Alasino, P.H., Dahlquist, J.A., Galindo, C., Casquet, C., Saavedra, J.,** 2010. Andalusite and Na- and Li- rich cordierite in the La Costa pluton, Sierras Pampeanas, Argentina: textural and chemical evidence for a magmatic origin. *International Journal of Earth Sciences* 99, 1051-1065.
- Código Alimentario Argentino.,** 2012. Capítulo XII, Artículos: 982 al 1079 - Bebidas Hídricas, Agua y Agua Gasificadas.
- Depetris, P.J., Pasquini, A.I., Lecomte, K.L.,** 2014. Weathering and the Riverine Denudation of Continents. Springer, Berlin, pp. 95.
- Gibbs, R.J.,** 1970. Mechanisms controlling world water chemistry. *Science*, 170: 1088-1090.
- Grosse, P., Söllner, F., Báez, M.A., Toselli, A.J., Rossi, J.N., de la Rosa, J.D.,** 2009. Lower Carboniferous post-orogenic granites in central-eastern Sierra de Velasco, Sierras Pampeanas, Argentina: U-Pb monazite geochronology, geochemistry and Sr-Nd isotopes. *International Journal Earth Sciences* 98, 1001-1025.
- Grosse, P., Bellos, L.I., de los Hoyos, C.R., Larrovere, M.A., Rossi, J., Toselli, A.J.,** 2011. Across-arc variation of the Famatinian magmatic arc (NW Argentina) exemplified by I-, S- and transitional I/S-type Early Ordovician granitoids of the Sierra de Velasco. *Journal of South American Earth Sciences* 32, 110-126.
- Hidalgo-Gato Fuentes, I., Duque de Estrada Riverón, J., Mayor Hernández, F., Zamora Díaz, J.D.,** 2007. Fluorosis dental: no sólo un problema estético. *Revista Cubana de Estomatología*, 44, 1-12.
- Larrovere, M.A., Alasino, P.H., Baldo, E.G.,** 2016. La faja de cizalla dúctil doble-vergente del noroeste de la Sierra de Velasco, Argentina: Deformación de la corteza media durante la Orogenia Famatiniana. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 73, 117-133.
- Pasquini A.I., Grosso L., Mangeau A. y Depetris P.J.,** 2002. Geoquímica de ríos de montaña en las Sierras Pampeanas: I. Vertientes y arroyos del batolito de Achala, provincia de Córdoba, Argentina. *Rev. Asoc. Geol. Argent.* 57, 437-444.
- Piper, A.,** 1944. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water analyses. *Transactions, American Geophysical Union*, 25, 914-923.
- World Health Organization,** 2011. Guidelines for drinking-water quality. 4° Edition.